

Best Available Copy

PCT/CN2004/000887

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003.08.06

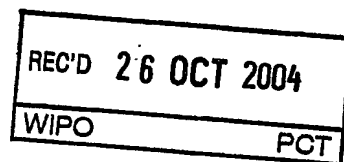
申 请 号： 03127516.8

申 请 类 别： 发明

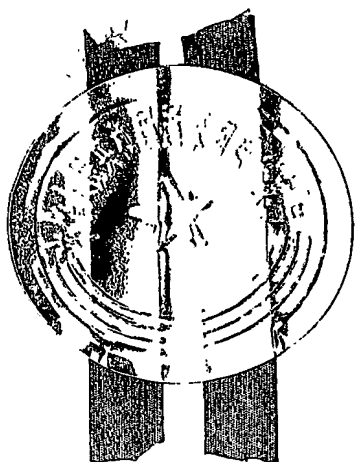
发明创造名称： 聚氯乙烯中空过滤膜及其制备方法

申 请 人： 海南立昇 净水科技实业有限公司

发明人或设计人： 陈良刚、陈漫



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 8 月 25 日

# 权利要求书

1、一种聚氯乙烯中空过滤膜，主要包括如下组分：

30 重量%至 95 重量%的聚氯乙烯；和

5 重量%至 70 重量%的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物，

其中所述的聚氯乙烯的聚合度为 700—2500，所述的三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 10—19 重量%，马来酸酐占 18—40 重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa. s。

2、根据权利要求 1 的聚氯乙烯中空过滤膜，其中聚氯乙烯含量为 60—80 重量%，所述的三元共聚物的含量为 20—40 重量%。

3、根据权利要求 1 的聚氯乙烯中空过滤膜，其中氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 13—15 重量%，马来酸酐占 20—28 重量%。

4、一种制备聚氯乙烯中空过滤膜的方法，该方法包括：以制膜浆液的总重量计，配制具有如下组成的喷膜浆液：

聚氯乙烯	5.6%至 14.1%
氯乙烯—醋酸乙烯—	0.4%至 13.0%
马来酸酐三元共聚物	
热稳定剂	0.1%至 0.7%
有机溶剂溶剂	61.5%至 85.1%
制孔剂	1.1%至 10.4%

其中的聚氯乙烯的聚合度为 700—2500，所述的三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 10—19 重量%，马来酸酐占 18—40 重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa. s

将上述聚氯乙烯、氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物、稳定剂和有机溶剂按上述比例范围混合，在 40℃至 90℃溶解，然后加

Best Available Copy

入制孔剂，继续搅拌溶解 10—24 小时后静置 10—15 小时即形成喷膜浆液，然后经公知方法喷膜并使膜凝固，由此制成本发明的聚氯乙烯中空过滤膜。

5、根据权利要求 4 的方法，其中制备喷膜浆液的温度为 50—80℃。

6、根据权利要求 4 的方法，其中热稳定剂选自硬脂酸钡、有机锡和铅化合物中的一种或多种。

7、根据权利要求 6 的方法，其中热稳定剂是硫醇甲基锡。

Best Available Copy

## 聚氯乙烯中空过滤膜及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种聚氯乙烯中空过滤膜,尤其是经过改性的聚氯乙烯中空过滤膜,具有良好的渗透性能和抗污染性能。

### 背景技术

由于膜分离技术节能、环保、操作简单等特点,使得这一行业得到迅速发展,其应用范围已扩展到生物、医药、环保、能源、市政水处理、废水处理等领域。中空过滤膜由于单位体积过滤面积大,设备制造费用低,并可以实现交叉流过滤,使滤芯的使用寿命大大延长。但是目前已商品化的中空过滤膜产品一般采用聚砜(PS),聚偏氟乙烯(PVDF),聚醚砜(PES),聚丙烯晴(PAN)等材料,由于性能与价格比不高,无法得到更普及的应用。

聚氯乙烯具有较高的物理性能,并且耐微生物侵蚀、耐酸碱、化学稳定性好,而且来源广泛,品种齐全,价格低廉,因此日益受到研究单位的重视。但由于聚氯乙烯材料本身亲水性不好,使聚氯乙烯过滤膜的渗透能力不良,并且较容易被污染,而使过滤能力迅速下降。

要想制造出性能优良的聚氯乙烯的液体分离膜,必须努力提高其成膜后的亲水性能,可以采取的办法有:①共聚改性,即通过共聚的方法在氯乙烯链段引入其他具有亲水基团的化学物质;②等离子表面改性,是用等离子体处理聚氯乙烯粉末或聚氯乙烯膜,使聚氯乙烯粉末或聚氯乙烯膜表面生成含氯亲水基团;③表面接枝改性,表面接枝是滤膜化学改性的一种,通过 $\gamma$ 射线、电子束等高能辐射方法,使聚氯乙烯分子链产生自由基团,再通过接枝聚合反应在膜表面引入所需

的亲水基团。以上三种方法都能达到改善聚氯乙烯过滤膜的亲水性问题，但工业化生产困难，成本较高。

聚氯乙烯过滤膜的第四种改性方法为共混改性，即在制膜浆液中加入与聚氯乙烯料有一定相容性，又具有亲水基团的共混料。两种物质的溶度参数（表示高分子物质的被溶解性能）差距越小，相容性越好，制膜液越稳定，成膜的孔径越均匀，缺陷较少。此外，所选定的共混料的亲水性越好，在制膜浆液中所占的比例越高，膜的水通量越高，抗污染性越强。因此，选择合适的共混料，并采用合适的成型工艺，可以制造出机械性能好、水通量大、抗污染能力强的优质低成本的聚氯乙烯中空滤膜。

### 发明内容

本发明的一个目的是提供一种具有良好的渗透能力和显著的抗污染性能的聚氯乙烯中空过滤膜。

本发明的另一个目的是提供一种制备聚氯乙烯中空过滤膜的方法。

本发明的聚氯乙烯中空过滤膜主要包括如下组分：

30 重量%至 95 重量%的聚氯乙烯；和

5 重量%至 70 重量%的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物，

其中所述的聚氯乙烯的聚合度为 700—2500，所述的三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 10—19 重量%，马来酸酐占 18—40 重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa. s。

本发明还提供一种制备聚氯乙烯中空过滤膜的方法，该方法包括：配制具有如下组成的喷膜浆液（以浆液的总重量计）：

聚氯乙烯	5.6%至 14.1%
氯乙烯—醋酸乙烯—	0.4%至 13.0%

## 马来酸酐三元共聚物

热稳定剂	0.1%至0.7%
溶剂	61.5%至85.1%
制孔剂	1.1%至10.4%

其中的聚氯乙烯的聚合度为700—2500，所述的三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占10—19重量%，马来酸酐占18—40重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为1.2—1.9mPa. s

将上述聚氯乙烯、氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物、稳定剂和溶剂按上述比例范围混合，在40℃至90℃溶解，然后加入制孔剂，继续搅拌溶解10—24小时后静置10—15小时即形成喷膜浆液，然后经公知方法喷膜并使膜凝固，由此制成本发明的聚氯乙烯中空过滤膜。

## 具体实施方式

本发明的聚氯乙烯中空过滤膜中聚氯乙烯的含量为30重量%至95%，优选60重量%至80重量%，氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物的含量为5重量%至70重量%，优选20%至40%，该过滤膜中还包括不可避免的微量的残留溶剂和其它杂质。

本发明中使用的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物中醋酸乙烯的含量为10—19重量%，优选13—15重量%；马来酸酐的含量为18—40重量%，优选20—28重量%。该三元共聚物中含有强亲水基团( $-\text{COOH}$ )，其水接触角为40度，溶度参数为 $9.5-9.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。该氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物的溶度参数与聚氯乙烯的溶度参数( $9.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )很接近，因此二者相容性非常好，几乎可以任何比例混溶。

在本发明的制膜方法中，溶剂可以选用二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAC)。热稳定剂可选用硬脂酸钡，有机锡，铅化合物，

优选硫醇甲基锡，稳定剂的主要作用是避免浆液在配制加热过程中产生的聚氯乙烯热降解现象的发生。制孔剂可以提高膜的开孔率，增强膜的渗透能力，而且对提高膜的韧性也有一定的作用，制孔剂可选自聚乙烯吡咯烷酮（PVP），聚乙二醇（PEG），优选聚乙二醇（PEG）。制备制膜浆液的温度为 40—90℃，优选 50—80℃。

本发明使用的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物具有较好的亲水性能、物理性能和化学性能，又与聚氯乙烯的相容性好，并且成本相对较低。氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物的加入，可以大大提高成膜后的亲水性能和抗污染性能。例如当氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物与聚氯乙烯的重量比为 3:7 时，过滤膜的水接触角为 57 度，而完全的聚氯乙烯过滤膜的水接触角为 66 度。

本发明的喷膜浆液可以采用公知的干喷—湿法纺丝法喷膜，然后在凝固液中凝固成膜，凝固液为水或含一定溶剂的水溶液，这样就制成了本发明的具有优异性能的聚氯乙烯中空过滤膜。

### 实施例

下面结合实施例对本发明做进一步详细说明，但本发明不仅限于此。

#### 实施例 1

如下制备一种均匀的喷膜浆液：将 11.5%重量的聚氯乙烯、5.0%重量的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物和 0.30%重量的硫醇甲基锡稳定剂混合后，与 76.3%重量的二甲基乙酰胺一起倒入温度为 78℃的搅拌釜，搅拌转速为 110 转/分，基本溶解后，再加入 6.9%重量的聚乙二醇，在 78℃恒温下搅拌 10 小时后，进行真空脱泡，静置 12 小时，制成喷膜浆液。将得到的喷膜浆液采用干喷—湿纺法通过喷丝板挤出，接着使其通过水凝固液中制成中空过滤膜。由此得到

Best Available Copy

的膜的截留分子量为 8 万道尔顿, 在压力为 0.1Mpa、水温为 25℃条件下, 纯水过滤量为 800L/m<sup>2</sup>h。

## 实施例 2

如下制备一种均匀的喷膜溶液, 将 9.4%重量的聚氯乙烯、3.3%重量的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物和 0.2%重量的硫醇甲基锡混合后, 与 83.9%重量的二甲基乙酰胺一起倒入搅拌釜中加温搅拌, 搅拌釜温度为 60℃, 转速为 90 转/分。基本溶解后, 再加入 3.2%重量的聚乙二醇, 在 60℃恒温下搅拌 10 小时后, 进行真空脱泡, 静置 12 小时, 制成喷膜浆液。将得到的喷膜浆液采用干喷—湿纺法通过喷丝板挤出, 接着通过凝固液中制成中空过滤膜。由此得到的膜的截留分子量为 15 万道尔顿, 在压力为 0.1Mpa、水温为 25℃条件下, 纯水过滤量为 1160 L/m<sup>2</sup>h。